

OXYMETHYLENE COPOLYMER COMPOSITION**Publication number:** JP4063857**Publication date:** 1992-02-28**Inventor:** MASUMOTO ISAMU; MIZUTANI YOSHIHEI; YADA HIROSHI; HARA YOSHITO**Applicant:** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO**Classification:****- international:** *C08K5/09; C08K5/098; C08K5/10; C08K5/103; C08L59/00; C08L59/04; C08K5/00; C08L59/00;* (IPC1-7): C08K5/09; C08K5/10; C08L59/04**- European:** C08K5/098; C08K5/103**Application number:** JP19900172597 19900702**Priority number(s):** JP19900172597 19900702**Also published as:**

EP0465086 (A1)

US5191006 (A1)

EP0465086 (B1)

AU638842B (B2)

Report a data error here**Abstract of JP4063857**

PURPOSE: To obtain an oxymethylene copolymer composition improved in stability, suppressed in the formation of a substance which stains a mold in long-term continuous injection molding, and foaming, discoloration, etc., upon melting by heating, by mixing an oxymethylene copolymer with a specified amount of a polyhydric alcohol/higher fatty acid ester and an alkaline earth metal salt of a higher fatty acid. **CONSTITUTION:** 100 pts.wt. oxymethylene copolymer (e.g. trioxane/ethylene oxide copolymer) is mixed with 0.01-2 pts.wt. at least one polyhydric alcohol/ fatty acid ester derived from a 2-10C polyhydric alcohol and a 22-32C higher fatty acid (e.g. behenic monoglyceride), and 0.01-3 pts.wt. at least one alkaline earth metal salt of a 12-35C fatty acid (e.g. calcium stearate) to produce a stabilized oxymethylene copolymer composition. This composition can be desirably used as the material of gears, pulleys, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-63857

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月28日

C 08 L 53/04
C 08 K 5/09
5/10

LMM

8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 オキシメチレン共重合体組成物

⑯ 特 願 平2-172597

⑰ 出 願 平2(1990)7月2日

⑱ 発 明 者 増 本 勇 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式
会社四日市工場内

⑱ 発 明 者 水 谷 善 平 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式
会社四日市工場内

⑱ 発 明 者 矢 田 洋 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式
会社四日市工場内

⑱ 発 明 者 原 義 人 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式
会社四日市工場内

⑲ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

オキシメチレン共重合体組成物

2. 特許請求の範囲

オキシメチレン共重合体 100重量部に、

①炭素数2~10を有する多価アルコールと炭素数22~32を有する高級脂肪酸とから誘導される多価アルコール脂肪酸エステルを1種以上を0.01~2.0重量部と、

②炭素数12~35の脂肪酸のアルカリ土類金属塩を1種以上を0.01~3.0重量部

とを配合してなる安定化されたオキシメチレン共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱安定性に優れ、成形時に変色が少なく且つ金型への析出物が極めて少ないオキシメチレン共重合体組成物に関するものである。

(従来技術)

ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマー

であるトリオキサンやテトラオキサンとこれらと共重合可能なモノマーとを共重合させて得られるオキシメチレン共重合体は、その重合体分子の末端から容易に分解することが知られている。

従って、安定なオキシメチレン共重合体を得るために従来より、オキシメチレン共重合体の末端分子に種々の処理が施され、次いでこれに酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤等の添加剤を配合混練する方法が種々行われて来た。

例えば、特公昭47-10531には、オキシメチレン重合体に炭素数6個以上のカルボン酸のストロンチウム塩またはマグネシウム塩を配合する方法が、特公昭62-4422には、(1) ポリアミドと(2)炭素数12~35の脂肪酸、炭素数12~35の脂肪酸のカルシウム塩、炭素数12~35の脂肪酸アルコールのカルシウムまたはマグネシウム塩からなる群の少なくとも1つをオキシメチレン共重合体に配合する方法が提示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながらこれらの方法にて得られたオキシメチレン共重合体組成物を、成形用材料として見た場合、種々の更に改良されるべき欠点が見出されるのである。

すなわち、オキシメチレン共重合体は、歯車軸受、プーリー等の機械部品と言った小型の成形用に供されることが多いが、上記の方法によって得られるオキシメチレン共重合体組成物を、これらの成形用材料として使用した場合、成形機の容量によっては、成形材のシリンダー内での滞留時間が往々にして、上記成形材料の分解開始時間を上回り、従ってシリンダー内において材料の分解、発泡等の好ましくない現象がおこり、結局、不良成形品の発生を惹起するといった問題点が見出される。

また従来のオキシメチレン共重合体組成物の内、使用する安定化剤によっては、成形材として使用したオキシメチレン共重合体組成物が成形機のシリンダー内での滞留時に黄変し成形品の価値を損なう等の問題点があった。

たオキシメチレン共重合体組成物にある。

①の多価アルコール脂肪酸エステルのみではオキシメチレン共重合体を十分に安定化することは困難であり、実際の射出成形に供することができると熱的に安定なオキシメチレン共重合体組成物を得ることは難しい。

②の脂肪酸のアルカリ土類金属塩のみで安定化して得られたオキシメチレン共重合体組成物は、成形機のシリンダー内で溶融化状態で保持した際比較的短時間で分解発泡するばかりでなく、射出成形機にて連続成形に供した場合少ないショット数において、モールドデポジットが観察される。即ち前述した多価アルコール脂肪酸エステルと脂肪酸のアルカリ土類金属塩の両者をオキシメチレン共重合体に配合することにより、本発明の目的である熱安定性に優れたオキシメチレン共重合体組成物を得ることができる。

本発明において用いる多価アルコール脂肪酸エステルは、炭素数2~10を有する多価アルコ

更に上記した如く、オキシメチレン共重合体組成物は、プーリー、歯車等の高度の寸法精度を要求される成形品の材料として使用されるにもかかわらず、従来のオキシメチレン共重合体組成物では、長時間の連続射出成形に供した場合、熱分解によって発生したホルムアルデヒドガスに基づくと考えられるモールドデポジットが発生し、歯車等の成形品において所定の寸法範囲よりはずれるばかりでなく成形品の表面状態も損なう等の問題もあった。

そこで我々は上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明を見出すに至った。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、オキシメチレン共重合体100重量部に対して、①炭素数2~10を有する多価アルコールと炭素数22~32を有する高級脂肪酸とから誘導される多価アルコール脂肪酸エステルの1種以上を0.01~2.0重量部と、②炭素数12~35の脂肪酸のアルカリ土類金属塩0.01~3.0重量部とを配合してなる安定化され

ールと炭素数22~32を有する高級脂肪酸とから誘導される1個以上のエステル基を有する化合物であり、斯かる多価アルコールとしては、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールメタン、トリエチロールメタンが適当であり、高級脂肪酸としては、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、ラクセル酸等が適当である。

また、本発明で用いられる炭素数12~35の脂肪酸のアルカリ土類金属塩とは、炭素数12~35を有する飽和、または、不飽和カルボン酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩及びストロンチウム塩を意味し、カルボン酸の例としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸等が好ましい。

本発明の組成物で用いるポリオキシメチレン共重合体は、ホルムアルデヒドまたはその誘状

オリゴマー、例えばトリオキサン、テトラオキサン等と、環状ニールまたは環状アセタール、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロヒドリン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキセパン、グリコールのホルマール等とを、触媒の存在下に共重合させて得られる重合体であって、オキシメチレン主鎖中に炭素数2以上のオキシアルキレン単位を、好ましくは、0.4~40モル%、特に好ましくは、0.4~10モル%含有する重合体であり、所望により、粗重合体を熔融状態にして不安定部分を分解する方法等により、末端の安定化処理が施された重合体である。

重合触媒としては、一般のカチオン重合触媒が用いられるが、特に弗化酸素を含む化合物が好適であり、水和物および配位錯体化合物が用いられ、エーテル類との配位錯体である三弗化酸素ジエチルエーテラートは特に好ましい触媒として挙げることができる。

重合反応によって得られたオキシメチレン共

重合体は、公知の方法によって触媒の除去処理を行ってもよいし、また、特公開55-42085に示された如き、三価の有機燐化合物を添加し、触媒を失活処理を施しても良い。

後者の反応停止剤を用いる処理を施した場合、重合触媒が失活し、重合反応が停止するだけでなく、失活した触媒が共重合体中に残存しても、それが共重合体の熱安定性に何ら悪影響も及ぼさず、その後の洗浄操作を必要としないばかりでなく、さらに加えて、本発明で用いる安定剤系は、この有機燐化合物にて処理を施して得られるオキシメチレン共重合体において特に効果的に作用するものである。

尚、前記安定剤の内、多価アルコール脂肪酸エステル配合量は、オキシメチレン共重合体100重量部に対して0.01~2.0重量部、好ましくは、0.01~1.0重量部の範囲である。脂肪酸のアルカリ土類金属塩の配合量は、0.01~3.0重量部、好ましくは0.01~2.0重量部であり、これらの限定範囲をはずれた場合、射出成形時の射

出成形品の外観の悪化、例えば、色調不良、銀条の発生、金型汚染物〔モールドデポジット〕の成形品への転写による寸法不良、表面荒れを招き、好ましくない。

また本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、タルク、酸化チタン、マイカ粉末のような充填剤、炭素繊維、ガラス繊維のような補強材、着色剤、離型性を付与するための滑剤、帯電防止剤等の添加剤を任意に含有せしめることができる。

また、安定化助剤として、ホルムアルデヒド捕捉剤、及び抗酸化剤を併用すると成形時の熱安定性、及び成形品の長期熱安定性等の面でより優れた性質を示すようになるので好ましい。ホルムアルデヒド捕捉剤としては、ウレタン化合物、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、尿素誘導体、アミン置換トリアジン類または該アミン置換トリアジン類とホルムアルデヒドとの初期縮合物類、アミド化合物等が挙げられる。特に本発明の組成物と併用するのに好ましい例

としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、N-ブチルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N'-トリメチロールメラミン、ナイロン6/6,6/6,10 3元共重合体、ナイロン6/6,6/6,10/12 4元共重合体、ダイマー酸系ポリアミド等が挙げられる。

抗酸化剤としては、オキシメチレン共重合体に使用されている公知の物質を適宜使用することができるが、好ましい例としては、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕、2,2'-チオジエチル-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等が挙げられる。

ホルムアルデヒド捕捉剤の添加量は、オキシメチレン共重合体100重量部に対して0.01~7

重量部、好ましくは、0.02~5重量部の範囲であり、抗酸化剤においてはオキシメチレン共重合体 100重量部に対して 0.03~5重量部、好ましくは、0.05~3重量部の範囲で適宜選ばれる。添加量がこれらの範囲より少ないと添加効果がなく、多いと連続射出成形時における成形品の外観の悪化を招き好ましくない。

以下に実施例および比較例を示して本発明をさらに具体的に説明する。なお以下の記載において極限粘度は 2重量%の α -ピネンを添加したp-クロロフェノール中で60℃で測定した値を示す。また、安定剤の添加量の単位である「phr」は、オキシメチレン共重合体 100重量部あたりの重量部を意味する。

実施例 1

2枚のE型の攪拌羽根を有するニーダーにトリオキサンを仕込み60℃に加熱して融解した。これに、トリオキサンに対して 2.5重量%のエチレンオキサイドおよび、トリオキサンに対して 0.010モル%の弗化環素ジエチルエーテラートを

加えて、攪拌下に重合を行ったところ、粗オキシメチレン共重合体が収率98%にて得られた。

この粗オキシメチレン共重合体の極限粘度は 1.45dl/gであった。この共重合体に触媒量の二倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた。

この粗オキシメチレン共重合体にステアリン酸カルシウム0.1phr、ベヘニン酸モノグリセリド0.15phrを添加し、ヘンシェルミキサーにて1500rpm、約3分間混合したのち、混合物をL/D 27、直径32mmのペント付2軸押出機を用いて熔融し安定化した。この安定化時、前記オキシメチレン共重合体混合物の2軸押出機中の平均滞留時間は約15分間であった。安定化されたオキシメチレン共重合体組成物は、2軸押出機のダイヘッドからストランドとして押し出され、ストランドは直ちにベレタイダーを経てベレット化した。得られた安定化されたオキシメチレン共重合体組成物の試験結果を第1表に示す。なお第1表中に示される試験項目は以下のように

して測定・判定した。

(1) 引張強度、引張り伸び

ASTM-D638の方法により測定する

(2) 滞留熱安定性、シルバー発生滞留時間

使用射出成形機：名機製作所製 SJ-35A型

滞留条件：シリンダー温度 240℃

滞留時間 最長 60分間

評価方法：射出成形機内に6ショット分の樹脂を滞留させ、10分毎に射出成形し、樹脂の発泡に起因するシルバー（銀条）の発生時間（例えば、3回目のショットで発生すれば30分）を観察する。

(3) 滞留色調変化

色差計：韓スガ試験機製 ハンター色差計

使用射出成形機：名機製作所製 SJ-35A型

滞留条件：シリンダー温度 240℃

滞留時間 20分間

滞留前の成形品色調： L_1, a_1, b_1

滞留後の成形品色調： L_2, a_2, b_2

算出式：

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$$

判定基準：◎； $0 < \Delta E \leq 4$

○； $4 < \Delta E \leq 6$

△； $6 < \Delta E \leq 8$

×； $8 < \Delta E \leq 10$

(4) モールドデポジット

使用射出成形機：韓東芝製 IS-75

試験方法：材料温度約 220℃、金型温度70℃、成形サイクル約15秒にて連続射出成形を行い、金型にモールドデポジットが発生するまでのショット数を計測する。

実施例 2

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム 0.1phrに替えてステアリン酸カルシウム 0.2phrを使用し、ベヘニン酸モノグリセリド 0.15phrに替えてソルビタンモノベヘネート 0.10phrを使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてステアリン酸カルシウム0.05phr とセロチン酸モノグリセリド0.05phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてステアリン酸マグネシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例5

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム

0.15phr とラクセル酸モノグリセリド0.05phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例8

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてベヘニン酸カルシウム0.20phr とベヘニン酸モノグリセリド0.20phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例9

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてラウリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化された

0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてステアリン酸マグネシウム0.10phr とソルビタンエルシネート0.10phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例6

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えて12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.10phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例7

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えて12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えて12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

実施例10

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてモンタン酸カルシウム0.05phr とベヘニン酸モノグリセリド0.05phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第1表に示す。

実施例11

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてダイマー酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr を使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第

1表に示す。

実施例12

実施例1と同様にしてトリオキサンとトリオキサンに対して3.5重量%の1,3-ジオキセパンおよびトリオキサンに対して0.013モル%の弗化亜ジエテルエーテラートを加えて重合を行い、粗オキシメチレン共重合体を得た。この粗オキシメチレン共重合体の極限粘度は1.48dl/gであった。この共重合体に使用した触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた。

この粗オキシメチレン共重合体に実施例1と同様にステアリン酸カルシウム0.10phrとベヘニン酸モノグリセリド0.15phrを添加し、ヘンシェルミキサーにて混合後、2軸押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

〔以下空白〕

せた後、ステアリン酸カルシウム0.10phrとベヘニン酸モノグリセリド0.10phrおよびメラミン0.10phr、イルガノックス-1010【チバ・ガイギー社商品名】0.50phrを添加し、実施例1と同様にヘンシェルミキサーにて混合後、2軸押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

実施例15

実施例1で得られた粗オキシメチレン共重合体に重合時使用の触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた後、ステアリン酸カルシウム0.10phrとベヘニン酸モノグリセリド0.15phrおよびメラミン0.20phr、イルガノックス-259【チバ・ガイギー社商品名、1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕】0.50phrを添加し、実施例1と同様にヘンシェルミキサーにて混合後、2軸

実施例13

実施例1で得られた粗オキシメチレン共重合体に重合時使用の触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた後、ステアリン酸カルシウム0.10phrとベヘニン酸モノグリセリド0.10phrおよびジメテロールメラミン0.20phr、イルガノックス-1010【チバ・ガイギー社商品名、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕】0.60phrを添加し、実施例1と同様にヘンシェルミキサーにて混合後、2軸押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

実施例14

実施例1で得られた粗オキシメチレン共重合体に重合時使用の触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活さ

押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

実施例16

実施例1で得られた粗オキシメチレン共重合体に重合時使用の触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた後、ステアリン酸マグネシウム0.10phrとベヘニン酸モノグリセリド0.15phrおよびメラミン0.20phr、イルガノックス-245【チバ・ガイギー社商品名、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕】0.50phrを添加し、実施例1と同様にヘンシェルミキサーにて混合後、2軸押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

〔以下空白〕

実施例17

実施例1で得られた粗オキシメチレン共重合体に重合時使用の触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた後、ステアリン酸カルシウム 0.10phr とソルビタンモノベヘネート 0.15phr およびベンゾグアナミン0.20phr、イルガノックス-1010【チバ・ガイギー社商品名】0.50phr を添加し、実施例1と同様にヘンシェルミキサーにて混合後、2軸押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

実施例18

実施例1で得られた粗オキシメチレン共重合体に重合時使用の触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた後、ステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr およびダイマー酸ポリアミド0.20phr、イルガノックス-245

【チバ・ガイギー社商品名】0.50phr を添加し、実施例1と同様にヘンシェルミキサーにて混合後、2軸押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

実施例19

実施例12で得られた粗オキシメチレン共重合体に重合時使用の触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンを添加し触媒を失活させた後、ステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.10phr およびメラミン0.10phr、イルガノックス-1010【チバ・ガイギー社商品名】0.50phr を添加し、実施例1と同様にヘンシェルミキサーにて混合後、2軸押出機にて安定化し、安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。得られたオキシメチレン共重合体組成物を実施例1と同様に試験した。その結果を第1表に示す。

〔以下空白〕

表 1

	引張強度 kg/cm ²	引張伸び %	熱安定性		モールドデブリット 発生までのショット数
			シムバール 分	色調変化	
実施例1	630	55	40	◎	4000
実施例2	625	60	40	◎	4000
実施例3	630	55	30	◎	4000
実施例4	630	55	40	◎	4000
実施例5	630	55	40	◎	4000
実施例6	630	55	40	◎	4000
実施例7	630	55	40	◎	4000
実施例8	625	60	40	◎	4000
実施例9	630	55	40	◎	4000
実施例10	630	55	30	◎	4000
実施例11	630	55	40	◎	3500
実施例12	620	55	40	◎	4000
実施例13	630	55	40	◎	4000
実施例14	630	55	40	◎	4000
実施例15	630	55	60	◎	6000
実施例16	630	55	60	◎	6000
実施例17	630	55	60	◎	6000
実施例18	630	55	60	◎	6000
実施例19	620	55	60	◎	6000

比較例1

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム 0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてステアリン酸カルシウム0.10phr のみを使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第2表に示す。

比較例2

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム 0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてステアリン酸マグネシウム0.20phr のみを使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第2表に示す。

比較例3

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム 0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えて 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウ

△0.40phr のみを使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第2表に示す。

比較例4

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてベヘニン酸モノグリセリド0.20phr のみを使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にてオキシメチレン共重合体の安定化を試みたが樹脂の分解に起因すると思われるストランドの発泡が観察され、安定化したオキシメチレン共重合体のペレットを得ることができなかった。

比較例5

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてラクセル酸モノグリセリド0.20phr のみを使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にてオキシメチレン共重合体の安定化を試みたが樹脂の分解に起因すると思われるストランド

の発泡が観察され、安定化したオキシメチレン共重合体のペレットを得ることができなかった。
比較例6

実施例1で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてソルビタンモノベヘネート0.30phr のみを使用した以外は、実施例1と全く同じ方法にてオキシメチレン共重合体の安定化を試みたが樹脂の分解に起因すると思われるストランドの発泡が観察され、安定化したオキシメチレン共重合体のペレットを得ることができなかった。
比較例7

実施例12で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてステアリン酸カルシウム0.20phr のみを使用した以外は、実施例12と全く同じ方法にて安定化されたオキシメチレン共重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同じ方法で試験した結果を第2表に示す。

〔以下空白〕

比較例8

実施例12で使用したステアリン酸カルシウム0.10phr とベヘニン酸モノグリセリド0.15phr に替えてベヘニン酸モノグリセリド0.20phr のみを使用した以外は、実施例12と全く同じ方法にてオキシメチレン共重合体の安定化を試みたが樹脂の分解に起因すると思われるストランドの発泡が観察され、安定化したオキシメチレン共重合体のペレットを得ることができなかった。

〔以下空白〕

第2表

	引張強度 kg/cm ²	引張伸び %	樹脂の安定性		モールドデザリット 発生までのショット数
			シムバに発生する時間 分	色調変化	
比較例1	630	35	20	※	300
比較例2	630	40	20	※	500
比較例3	630	45	20	※	400
比較例4	安定化時に発泡し、ペレット得られず				
比較例5	安定化時に発泡し、ペレット得られず				
比較例6	安定化時に発泡し、ペレット得られず				
比較例7	620	45	20	※	500
比較例8	安定化時に発泡し、ペレット得られず				

〔注〕 ※：シムバーのどく測定である

〔発明の効果〕

本発明によるオキシメチレン共重合体組成物は、長期連続射出成形に供された場合において金型汚染物(モールドデポジット)が著しく少なく、また成形機のシリンダー内で比較的高温下に熔融状態に置かれた場合でも、発泡、変色等の以上は認められず、高い安定性を有する。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代理人 弁理士 小 堀 貞 文